

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62243665 A**

(43) Date of publication of application: 24 . 10 . 87

(51) Int. Cl.

**C09D 8/14**  
**// E04F 13/02**

(21) Application number: **61065992**

(22) Date of filing: 16 . 04 . 86

(71) Applicant: **HAGIWARA GIKEN:KK KANEBO**  
**LTD SHINAGAWA NENRYO KK**

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI**  
**UENOYAMA IWAO**  
**KURIHARA YASUO**  
**MORITA KAZUHIRO**  
**ANDO SATOSHI**

**(54) JOINT COMPOUND COMPOSITION HAVING**  
**ANTIFUNGAL AND ANTIMICROBIAL ABILITY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** The titled composition, containing a cation exchange substance holding metal ions with germicidal action, having improved antimicrobial ability against general bacteria, capable of sustaining effect for a long period and useful as a tile joint compound, etc.

**CONSTITUTION:** A composition obtained by treating a cation exchange substance holding metal ions having

germicidal action, e.g. silver, etc., preferably with a coating agent and blending 0.05W/20wt% resultant substance in a joint compound composition. Liquid paraffin, etc., is preferably used as the above-mentioned agent and an organic cation exchanger, e.g. powdery (granular) strong (weak) acid type cation exchanger, etc., or inorganic cation exchanger, e.g. powdery (granular) zeolite, etc., having \*1meq/g ion exchange capacity is preferably used as the cation exchange substance.

**COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio**

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-243665

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 D 5/14  
// E 04 F 13/02

識別記号  
P Q M

庁内整理番号  
7224-4 J  
7130-2 E

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物

⑮ 特 願 昭61-85992

⑯ 出 願 昭61(1986)4月16日

⑰ 発 明 者	萩 原 善 次	草津市橋岡町3番地の2
⑰ 発 明 者	上 野 山 巖	和泉市太町145番地の33
⑰ 発 明 者	栗 原 靖 夫	名古屋市瑞穂区豊岡通3丁目35 第二日吉ビル204
⑰ 発 明 者	森 田 和 博	名古屋市港区錦町3丁目4
⑰ 発 明 者	安 藤 聡	大阪市城東区鶴野西5の1の2の604
⑰ 出 願 人	株式会社 萩原技研	草津市橋岡町3番地の2
⑰ 出 願 人	鐘 紡 株 式 会 社	東京都墨田区墨田5丁目17番4号
⑰ 出 願 人	品川燃料株式会社	東京都港区海岸1丁目4番22号
⑰ 代 理 人	弁理士 松井 光夫	

明 細 書

1. 発明の名称 防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 殺菌作用を有する金属イオンを保持している陽イオン交換物質を含有して成る防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物。
- (2) 陽イオン交換物質がコーティング剤で処理されている特許請求の範囲第1項記載の目地材組成物。
- (3) 陽イオン交換物質が殺菌作用を有する金属イオンとして銅、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス及びカドミウムの金属イオン群より選ばれた1種または2種以上の金属イオンを保持している特許請求の範囲第1項又は第2項記載の目地材組成物。
- (4) 殺菌性の金属イオンを保持している陽イオン交換物質が1 meq/g (無水基準)以上のイオン交換容量を有する有機質または無機質の陽イ

オン交換体である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一つに記載の目地材組成物。

- (5) コーティング剤が流動パラフィン、シリコン樹脂系コーティング剤、または弗素樹脂系コーティング剤である特許請求の範囲第2項記載の目地材組成物。
- (6) 殺菌作用を有する金属イオンを保持した陽イオン交換物質が目地材組成物中に 0.05 ~ 20重量% (乾燥基準)含まれる特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一つに記載の防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物。
- (7) 有機質陽イオン交換物質が粉状または粒状の強酸型および/または弱酸型の陽イオン交換体である特許請求の範囲第4項記載の目地材組成物。
- (8) 無機質陽イオン交換物質が粉状または粒状のゼオライト (結晶質) および/またはアルミノシリケート (非晶質) である特許請求の範囲第4項記載の目地材組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物に関する。さらに詳しくは本発明は種々の細菌およびカビ類（真菌）に対して顕著な殺菌、抗菌性を有する新規な有機系および無機系の目地材組成物に関する。

## 〔従来の技術及びその問題点〕

目地材はタイル工事等で広く使用されている。タイルを張り付けた後に一定の養生期間を経て目地詰めが通常行われているが、これに使用される目地材としては通常無機質を主成分としたセメント系材料がしばしば用いられ、時には有機質を主成分とした合成高分子材料（建築用シーリング剤）も使用されている。前者の現場調合タイプの目地材としては、セメント（例えば白セメント、ポルトランドセメント）、細骨材（例えば川砂、庄砂）、泥和剤（例えばメチルセルロース、エチルセルロース）等の混合物が、場合によってはさらに耐アルカリ性の無機系顔料を添加されて調合

使用されるのが通例である。また、セメントに前述の細骨材、泥和剤、顔料、防水剤、有機系の防カビ剤等が予め適量配合されていて、かかる混合物に中に水を加えて混練するだけで実用に供せられる所謂既製調合目地材が市販されている。市販の既製目地調合剤としては、商標イナメジ（伊奈製陶）、メジフィット（淡陶）、目地用タイロン（小野田建材）、NS目地セメント（日本化成）が例示される。また前記の合成高分子材料よりなる有機系の目地材としては、例えばアクリル樹脂エマルジョン系の内装用目地材が市販されている。この種のものとしては商標イナメジリブル・S・31として販売されている物が挙げられる。

ところで上述した有機系及び無機系目地材、特に内装用の目地材については、防カビ能を有することが近年強く要求されている。しかしながらこの要求を満足するために目地材に添加されている市販の有機系の防カビ剤は、防カビ効果およびその持続性が不十分である。例えば目地詰後に時間の経過につれて有機防カビ剤自身の揮発や溶出

にもとづく損失が可成り大で、効果の持続性に欠ける。本発明者は、目地材用の公知の有機系防カビ剤の上述した欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、殺菌作用を有する金属イオンを保持した有機または無機系の陽イオン交換物質又はこれをコーティング剤で処理したものを含有する目地材はカビ類（真菌）に対する抵抗力が、従来の有機系防カビ剤を含む目地材に比較して、極めて大であり、かつより長期に亘って顕著な効果が持続するのみならず一般細菌類に対しても抗菌力が極めて覆れていることを見出し本発明に到達した。

## 〔発明の構成〕

以下に本発明の防カビならびに抗菌能を有する目地材組成物の細部について説明する。本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持している陽イオン交換物質を含有して成る防カビならびに抗菌能を有する新規な目地材組成物を提供することにある。

本発明に於ては、殺菌作用を有する金属イオンとしては好ましくは銀（1価）、銅（1価または

2価）、亜鉛（2価）、水銀（2価）、錫（2価または4価）、鉛（2価）、ビスマス（2価）およびカドミウム（2価）の金属イオン群より選ばれた何れか1種または2種以上の金属イオンが使用される。これらの金属イオンは、常温または高温でイオン交換法により有機質または無機質の多孔性の陽イオン交換物質に安定に結合保持される。有機質の陽イオン交換体としては、粉状または粒状の強酸性陽イオン交換体ならびに弱酸性陽イオン交換体が殺菌性金属イオンの安定な保持剤として好適である。有機質の陽イオン交換体の陽イオン交換容量は少なくとも1 meq/g（無水基準）以上であることが、前述の殺菌性金属イオンの必要且つ充分な量を安定に保持する上に好ましい。有機質の強酸性の陽イオン交換体（交換基：スルホン酸）としては、ダウエックス（Dowex）50W、HGR、HGR-W2等が、また弱酸性（交換基：カルボン酸）のものとしてはダウエックスMWC-1等（いずれも商標）が好ましい市販品として例示される。

交換容量が1 meq/g (無水基準) 以上の粉状または粒状の無機質交換体も本発明で使用する殺菌性金属イオンの保持母体として好適である。その例としては、天然または合成のゼオライト (結晶質) が挙げられる。天然ゼオライトとしてはアナリシン (Analcline:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$ )、チャバリイト (Chabasite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ )、クリノプチロライト (Clinoptilolite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ )、フオジャサイト (faujasite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ )、モルデナイト (Mordenite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \sim 10$ ) 等が本発明に好適である。本発明で使用可能は合成ゼオライトの典型例としては、A-型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ )、X-型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ )、Y-型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$ )、ハイシリカゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ ) 等が挙げられる。

換体の交換基の陽イオンと容易に置換されて、交換体の母体 (A) の活性点に安定に保持される。かかる方法により調製される殺菌、ならびに抗菌能を有する陽イオン交換体 (MA) は極めて活性であり、MAは容易に解離して  $\text{MA} = \text{M} + \text{A}$  の反応により殺菌性のMイオンを放出する。これは多孔性の母体の活性センターや表面に位置して動起状態にあり、非常に活性度が高く、各種細菌やカビ等の真菌いわゆる微生物に対して強力な菌毒ないし抗菌力を発揮することが確認された。かかる本発明の注目すべき事項の一つである。例えば亜鉛 (1価)、銅 (2価)、亜鉛 (2価) またはカドミウム (2価) を単独またはこれらを複合保持させた本発明の陽イオン交換物質、例えば  $\text{NaAgCuZ}$ 、 $\text{NaCuZnZ}$ 、 $\text{NaAgY}$ 、 $\text{NaAgCuX}$ 、 $\text{NaCdZ}$ 、 $\text{AgCu-AM}$ 、 $\text{Ag-AM}$  等、ならびにこれらを前記のコーティング物質でコーティングしたものを含む本発明の目地材は *Staphylococcus aureus*、*Escherichia coli*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Candida*

交換容量が少なくとも1 meq/g (無機基準) 以上の粉状または粒状の非晶質のアルミノシリケート (無定形アルミノ珪酸塩:  $\text{xM}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ySiO}_2$  (但しMはイオン交換性を有する1価または2価の陽イオン、nはMの原子価、xおよびyはそれぞれ酸化物および二酸化珪素の係数) も本発明で使用する殺菌性の金属イオンの安定な保持母体として効果的である。即ち、これの使用により耐熱性の高い、且つ、高温に於ても依然抗菌力の劣えない抗菌剤が得られる利点がある。

前述の粉状または粒状の有機質または無機質の陽イオン交換体に保持される殺菌性の金属イオン (M) の総量は使用する陽イオン交換体の種類や特性により異なるが、本発明に於ては少なくとも0.003重量% (無水基準) から飽和量 (イオン交換の飽和量) が好ましい範囲である。本発明で必要とする単独または複数の殺菌性金属イオンは常温ないし高温でカラム法またはバッチ法のイオン交換を実施することにより、多孔質の陽イオン交

albicant 等の一般細菌に対して殺菌効果は大で且つ長期に亘り持続する。一方、*Aspergillus flavus*、*Aspergillus niger*、*Penicillium funiculosum*、*Trichoderma* SP、*Aureobasidium ooululans*、*Chaetomium globosum* 等のカビ類に対しても本発明の目地材は、公知の目地材に比較して抵抗性がより大きいことがASTM G-21のカビ抵抗試験により判明した (後述の実施例参照)。なお、上記のZはA型ゼオライト、YはY型ゼオライト、XはX型ゼオライト、およびAMは非結晶のアルミノシリケートの母体を表わしている。

本発明に於ては、上述の如く、粉状または粒状の陽イオン交換物質に殺菌作用を有する金属イオンを保持させ、さらに場合によってはコーティングを実施して防カビ・抗菌剤を構成させているが、かかる方法により得られる抗菌剤は化学的に極めて安定であり、且つ水や有機溶媒に難溶である。さらに目地材中への上記物質の分散が極めて良好に均一に行なえる利点がある。従って本抗菌物質

を無機系または有機系の目地材の他の構成成分と配合して目地材組成物を調製する際に、構成成分間の化学反応は殆んどなく、また本発明の目地材を用いて施工する際に、目地材よりの抗菌剤の溶出損失にもとづく、防カビ・抗菌効果の劣化を招くことは殆んど皆無であり、効果が長期に持続する点は大きな特徴である。また本抗菌剤の蒸気圧は無視し得る程小であり、市販の公知の有機系のそれに比較して蒸気損失や構造変化等の現象に基づく性能劣化は見られない利点がある。

無機質を主体とするセメント系目地材及び有機質を主体とする目地材は、一般にアルカリ性である。例えば公知のセメント系目地材の水懸濁液のpHは10.5～11に達しており、アクリル系エマルジョンを主体とする有機系目地材のそれは10付近である。本発明の防カビならびに抗菌性を有する目地材組成物の調製において目地材組成物のpHが高い場合には、殺菌作用を有する金属イオンを保持している陽イオン交換物質を保護する目的でコーティング剤で処理して、上気物質の表面に薄いコ

ーティング剤の皮膜を形成させる、または腐れを与えることにより他の目地材構成成分との化学反応が防止出来て非常に有効であることを見出した。かかるコーティング処理を施して前記の陽イオン交換物質の耐アルカリ度を増大させる又は不活性にしても、該物質の抗菌力や防カビ効果自体は低下せずに長期間に亘り安定に保持される特徴がある。

本発明で使用するコーティング剤としては流動パラフィン、シリコン樹脂系コーティング剤、または弗素樹脂系コーティング剤が好適である。これらのコーティング剤または希釈液が、殺菌性の金属イオンを保持している粉状または粒状の陽イオン交換物質の表面処理に使用される。前記コーティング剤の希釈のために溶媒の溶解が適当である。陽イオン交換物質の処理に際しては、これをコーティング剤液またはその希釈液に浸漬させる方法が好適である。浸漬法は常温ないし加温下で実施してもよい。浸漬終了後固相を液相より分離し、次いで前者を加温して溶媒を固相より

除去すればコーティング剤で処理された本発明で使用する陽イオン交換物質が得られる。

これはさらに解砕されて必要な粒度に調製された後使用される。上記浸漬法の代りに、本発明の陽イオン交換物質とコーティング剤またはこれの希釈液を所定量配合した後、得られた混合物を混和攪拌器を用いて常温ないし加温下で練る（コーティング）ことができる。かかる方法を使用することにより二次汚染性の少ない均一にコーティングされた陽イオン交換物質が得られる。コーティングを施された陽イオン交換物質は、目地材中に良好に均一分散できるので、施工後の目地材の抗菌・防カビ効果が施工全般に均一に長期に亘って保持される利点がある。

本発明で使用する流動パラフィン系のコーティング剤としては比重が0.8～0.9範囲内の流動パラフィンが好適であり、その具体例としては日本工業規格K・9003の流動パラフィン（比重>0.855；沸点>300℃）、スモイル系のP・70（比重0.84；引火点184℃）、P・200（比重

0.86；引火点218℃）等が挙げられる。またこれらの希釈溶媒としては四塩化炭素（ $\text{CCl}_4$ ）、トリクロルエチレン（ $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ）等が好ましいものとして例示される。シリコン系のコーティング剤の好ましい例としては、信越化学工業株式会社製のKF-96の如きジメチルシロキリン系のコーティング剤、KF-99の如きメチルヒドロジエンポリシロキサン系のコーティング剤、KC-88の如きメチルトリクロロシラン系のコーティング剤、KBM-3103Cの如きシランカップリング剤等が挙げられる。これらの市販品は化学的にも熱的にも比較的安全であり且つ耐久性にも優れているので本発明で使用する陽イオン交換物質のコーティング剤として好適である。因らこれらの使用により前記陽イオン交換物質に対して安定したシリコン皮膜を形成させることが可能である。なお、上記のシリコン系コーティング剤を希釈して使用する際はその希釈剤として炭化水素または芳香族系等の多くの溶媒の使用が可能であるが、皮膜形成後の熱処理を実施する

場合を考慮すれば、難燃性で且つ熱的に安定な溶媒、例えば四塩化炭素、トリクロロエチレン等の溶媒が好ましいものとして例示される。弗素系のコーティング剤も本発明で使用可能である。例えば住友スリーエム株式会社製のJX-900、FC-721等の弗素系コーティング剤やこれらを塩素系の溶媒で希釈した液は、本発明で使用する陽イオン交換物質の皮膜形成に有効である。コーティング剤の陽イオン交換物質中に占めるコーティング剤の含有量は、その種類に依存するが、通常0.01~20重量%が適量であり、0.2~15重量%がもっとも好ましい範囲である。

上述の殺菌、抗菌性の金属イオンを保持した陽イオン交換物質またはこれをコーティング剤で処理したものは、本発明の防カビならびに抗菌性能を有する目地材組成物中に、セメント系または合成高分子系の目地材のいずれの場合でも0.05~20重量%（乾燥基準）の範囲に含まれることが好ましい。前記効果を長期間に亘り維持するために、

とも0.05重量%分散させて本発明の有機系の目地材組成物を調製することが可能である。用法として、市販の有機系目地材に本発明で使用する殺菌作用を有する金属イオンを保持している粉末または微粒状の陽イオン交換物質の所定量を添加し、均一に分散させて使用してもよい。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施態様を実施例により説明するが、本発明は、本実施例に限定されるものではない。本発明の有機系ならびに有機系目地材の実施例に示されたカビ抵抗性評価試験は、ASTM G-21の試験法に準拠して行われた。培地の組成としては $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.7g)、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.7g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.7g)、 $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$  (1.0g)、 $\text{NaCl}$  (0.005g)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.002g)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.002g)、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.001g)、寒天 (15g)、および純水1000ccよりなる培地を使用した。試験菌としては *Aspergillus niger* (ATCC 9642)、*penicillium*

より好ましくは約0.1%以上含まれる。一方、20重量%を越えると目地の機械的強度が下る。

具体的には、セメント系材料を主体とする本発明の目地材組成物は、セメント（例：白セメント、ポルトランドセメント）、細骨材（例：川砂、珪砂）、泥和剤（例：メタルセルローズ）の混合物、場合によってはさらに無機系顔料や他の微細成分（例：防水剤）をさらに添加した混合物に対して上述の防カビならびに抗菌性を有する粉状または粒状の陽イオン交換物質を所定量混和し、均一化して得られる。かかる本発明の目地材組成物は、例えば水を30~50%加えて、混練するだけで実用に供することが可能である。また、便法として、市販のセメント系の既製目地材に、本発明で特定した殺菌作用を有する金属イオンを保持している陽イオン交換物質の必要量を加え混合して使用してもよい。

有機系の目地材例としては、例えばアクリル樹脂系の高分子エマルジョンを主体とする目地材に、抗菌性を有する本発明の陽イオン交換物質を少く

*funiculosum* (ATCC 9644)、*chaetomium globosum* (ATCC 6205)、*Trichoderma T-1* (ATCC 9645)、および *Aureobasidium pullulans* (ATCC 9348) の5種を用い、これらの菌を混合接種した。培養は相対湿度 (R.H.) 85~95%で30日間実施して試験結果の評価を下記の5段階に分けて行なった。

計 値	備 考
0	菌の発育がまったくない
1	わずかな発育 (10%以下)
2	少 し 発 育 (10~30%)
3	中間的な発育 (30~60%)
4	はげしく発育 (60~100%)

さらに抗菌力のために細菌ならびに真菌の死滅率の測定が本発明の目地材を用いて実施されたが、これは下記の方法によった。

細 菌：懸濁液 ( $10^4$  個/cc) 1 ccを滅菌物質懸濁液 (1.5g/cc) 9 ccの中へ注入混和し、

37℃、24時間作用させ、その0.1mlをMueller Hinton培地に分散させ、37℃、24時間後、生存菌数測定し、死滅率を求めた。

真 菌：胞子懸濁液( $10^4$ 個/ml) 1mlを被験物懸濁液(100mg/ml) 9mlの中へ注入混濁し、30℃、24時間作用させ、その0.1mlをリゾロー寒天培地に分散させ30℃、48時間後生存菌数測定し、死滅率を求めた。

実施例1～6は本発明の無機系目地材の成形体を用いてカビ抵抗性試験を実施した場合を述べたものである。ポルトランドセメント、川砂およびメゾルセルロース混和剤よりなる混合物に対して本発明で使用する無機系の抗菌剤の所定量を加えて、V-ミキリーで混和して均一混合物になるように調製した。無機系抗菌剤の種類及びその使用量をかえて種々の組成を有するものが調製された。目地材組成物の水懸濁液のpHは約11である。上記の目地材組成物に一定量の水(20～50%)を加え

て混和した。次いで混合物を $50 \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ のプレートに成形した後、風乾した。これらの試験片を用いて既述の方法によって、各種の抗菌力の評価試験が実施された。

#### 実施例 1

実施例1では抗菌剤として銀・モルデナイトの微粉末(モルデナイト母体：モル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ )、交換容量 =  $1.4 \text{ meq/g}$ (無水基準)； $\text{Ag} = 1.78\%$ (100℃乾燥基準)を用い、上述の方法に従って、本発明のセメント系の目地材組成物を調製し、次いで上述のようにしてテストピースを調製した。

第1表 無機系目地材の成形体のカビ抵抗性試験

試験片の番号	抗菌ゼオライトの種類	成形体中の抗菌金属の含有率(%)	評価	備 考
1-A	銀・モルデナイト	$\text{Ag} = 0.026$	0	阻止帯の形成有り
1-B	"	$\text{Ag} = 0.013$	0	"
1-C	"	$\text{Ag} = 0.003$	0	"
比較例1	無 添 加	—	2	阻止帯の形成無し

・乾燥基準

実施例1のカビ抵抗性試験結果を第1表に示したが、 $\text{Ag} = 0.003\%$ 以上の含有量の成形体(1-A、1-Bおよび1-C)では、第1表記載の如く、阻止帯の形成が明らかに認められ、またこれらの評価は0であり、カビ菌の発育がまったく認められないことが確認された。一方、比較例1は銀・モルデナイトを添加しない目地材成形体による空試験である。この試験片の調製は実施例1に準じて行われた。比較例1では、表記のように、評価は2であり、明らかにカビの発育が認められた。実施例1と比較例1の試験結果の比較より、本発明の目地材の防カビ能力は大であり、その効果は明白である。銀・モルデナイトを含有する目地材成形体では、表記の如く、 $\text{Ag}$ として30ppmの僅少存在(1-C)でも強力な防カビ効果が明瞭に発現されている。

#### 実施例 2

実施例2は、複合型の銀・銅・ゼオライト(但しゼオライト母体はA型ゼオライト(Z))を用いて、上述の方法により、セメント系目地材組成

物を調製し、これを湿式成形して得られた試験片のカビ抵抗性試験を例示したものである。抗菌剤としては $\text{Na Ag Cu Z}$ の微粉末(平均粒子系 $\text{Dav} = 1.33 \mu\text{m}$ ；A型ゼオライト母体：モル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.99$ 、交換容量 =  $6 \sim 7 \text{ meq/g}$ (無水基準)を使用して、前述の方法により、目地材成形体を調製した。第2表に示した $\text{Ag} = 0.019\%$ 、 $\text{Cu} = 0.031\%$ (乾燥基準)以上を含むテストピース2-A、2-B、および2-Cでは、何れも、カビの発育は皆無であり、さらに阻止帯の形成が、何れの場合でも、明らかに認められた。上述の試験より、本発明の目地材は極めて優れた抗菌効果を発揮することが確認された。比較例2は空試験であり、これは $\text{Na Ag Cu Z}$ 複合型抗菌性ゼオライトを添加しない場合を示したものである。この場合は、表記の如く、カビの発育が認められ、阻止帯の形成も見られない。実施例2と比較例2の両者の比較より本発明の目地材が優れた防カビ効果を発揮することは明白である。

第2表 無機系目地材の成形体のカビ抵抗性試験

試験片の番号	抗菌ゼオライトの種類	成形体中の抗菌金属の含有率(%)	評価	備考
2-A	銀-銅ゼオライト	Ag=0.17 ; Cu=0.35	0	阻止帯の形成有り
2-B	"	Ag=0.036 ; Cu=0.061	0	"
2-C	"	Ag=0.019 ; Cu=0.031	0	"
比較例2	無添加	-	2	阻止帯の形成無し ・乾 燥 豆 滓

## 実施例 3

実施例3では、コーティングされた複合型の銀-銅-ゼオライト（但しゼオライト固体はY型ゼオライト（Y））を用いて本発明の無機系のセメントを主体とした目地材組成物を、上述の方法により調製し、これを押式成形して得られたテストピースを用いて微生物に対する評価試験として死滅率の測定を行った。結果を第3表に示す。

試験に際しては、*Aspergillus flavus*および

れた。AgおよびCu含有の少ない3-E試験片では*Aspergillus niger*に対する死滅率は100%であるが、阻止帯の形成は認められなかった。比較例3および比較例4はそれぞれ抗菌剤を含め目地材成形体ならびに抗菌金属を保持しないゼオライト（Na-Y）をコーティングしたものを含む目地材成形体の*Aspergillus flavus*および*Aspergillus niger*に対する阻止帯形成の有無に関する試験に関するものである。比較例4では5%シリコン（KF-96, 500cps）コーティングが実施例3と同様な方法で実施された。これらの比較例では、表記の如く、阻止帯の形成が何れの微生物に対しても認められない。実施例3と比較例3及び4との比較より、コーティング済みのNa-Ag-Cu-Yを含む本発明の目地材の微生物に対する優れた抗菌効果は明白である。

本発明で抗菌目的に使用する抗菌剤（無機質の抗菌性ゼオライト（結晶質）、抗菌性アルミノ珪酸塩（非晶質）および有機質の陽イオン交換体）を既述の如きコーティング剤で処理して抗菌剤の

*Aspergillus niger*の2種が用いられ、既述の方法により、死滅率の測定が実施された。Dav=0.7 $\mu$ mのNa-Ag-Cu-Yの微粉末（ゼオライトの固体Y型；交換容量約6 meq/g（無水基準）；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>約5）の活性化品を信越化学工業株式会社製のシリコンKF-96(500cps)の四塩化炭素希釈液を用いて処理して、コーティングを実施した後、固相中の四塩化炭素を減圧下に加熱除去して5%KF-96でコーティングした複合型抗菌剤Na-Ag-Cu-Yを調製した。かかるコーティング済みの銀-銅-ゼオライト（Y型）を用いて、前述の方法により、本発明の目地材成形体を調製した。表記の如く、抗菌金属としてAg=5ppm、Cu=53ppm以上を含む本発明のセメント系目地材成形体3-A~3-Dでは何れも、*Aspergillus flavus*および*Aspergillus niger*に対して阻止帯の形成が明確に認められた。これらの試験片の上記2種の微生物に対する死滅率は何れも100%であり、極めて優れた効果を本発明のセメント系目地材は発揮することが確認さ

表面にコーティング剤皮膜の形成又は濡れを与えることにより抗菌剤と目地材構成要素との相互作用が抑制され、また抗菌剤の耐アルカリ性、耐熱性もより向上する利点がある。このようにコーティング剤を用いるすい皮膜形成や濡れを本発明の抗菌剤に実施しても、抗菌金属イオンや微生物の拡散は、かかる皮膜を通じて、十分に迅速に行われるので抗菌力は低下しない。また、コーティングすることにより抗菌剤の目地材構成成分への分散が良好になる。



第3表 無機系目地材の成形体の評価試験

試験片 の番号	抗菌ゼオライト の種別	成形体中の 抗菌金属の 含有率(%)		死滅率 (%)	備考
		Aspergillus flavus	Aspergillus niger		
3-A	銅・亜鉛・ ゼオライト	(Ag=0.014 Cu=0.14)	100	100	何れの面に対 しても阻止帯 の形成有り
3-B	"	(Ag=0.006 Cu=0.049)	100	100	
3-C	"	(Ag=0.003 Cu=0.075)	100	100	
3-D	"	(Ag=0.0005 Cu=0.0053)	100	100	
3-E	"	(Ag=0.0003 Cu=0.0005)	-	100	何れの面に対 しても阻止帯 の形成無し

第3表 無機系目地材の成形体の評価試験 (続き)

試験片 の番号	抗菌ゼオライト の種別	成形体中の 抗菌金属の 含有率(%)		死滅率 (%)	備考
		Aspergillus flavus	Aspergillus niger		
比較例3)	無添加	-	-	-	何れの面に対 しても阻止帯 の形成無し
比較例4)	ゼオライト	-	-	-	何れの面に対 しても阻止帯 の形成無し

- 1) シリコーンコーティングしたNa<sub>2</sub>AO Cu Yの微粉末 (但しYはY型ゼオライト)  
 2) 乾燥基準  
 3) 無機系目地材の成形体 (抗菌剤を含まず)  
 4) 無機系目地材・コーティング済ゼオライト成形体 (但しゼオライトはNa Y型を  
 用いて5%シリコーンコーティング済; 成形体中のNa Y含量は2.5%)

## 実施例 4

実施例4は死滅率の測定に関するものである。  
 複合型の銅・亜鉛・ゼオライト (但しゼオライト  
 母体はA型ゼオライト (Z)) を用いて無機系の  
 シメントを主体とする目地材組成物を既述の方  
 法により調製し、これを板状成形して得た試験片  
 を用いて微生物の死滅率の測定を実施した。  
 本実施例に於ては、Aspergillus flavusおよび  
 Aspergillus niger を用いた。抗菌剤としては第  
 3表に示したように、Na Cu Zn Zの微粉末  
 (Ag約3μm) が用いられた。銅・亜鉛ゼオライ  
 ト含有目地材成形体中に抗菌金属としてZnを  
 0.0307%以上、Cuを0.0366%以上含む4-  
 1~4-3試験片は、Aspergillus flavusおよび  
 Aspergillus niger に対して何れも死滅率100%  
 を示した。なお、Aspergillus niger に対する阻  
 止帯の形成が上記何れの試験片でも見られた。一  
 方、比較例5 (空白試験) の銅・亜鉛・ゼオライ  
 トを含めシメント系目地材の成形体ではAspergill  
 us niger に対する阻止帯の形成は見られなかった。

第4表 無機系目地材の成形体の評価試験

試験片 の番号	抗菌ゼオライ トの種別	成形体中の 抗菌金属の 含有率(%)		死滅率 (%)	Aspergillus niger に対する 阻止帯の形成
		Aspergillus flavus	Aspergillus niger		
4-1	銅・亜鉛・ ゼオライト	(Cu=0.184 Zn=0.154)	100	100	有り
4-2	"	(Cu=0.0720 Zn=0.063)	100	100	有り
4-3	"	(Cu=0.0366 Zn=0.0307)	100	100	有り
比較例5	無添加	-	-	-	無し

・乾燥基準

## 実施例 5

実施例5は本発明の目地材のカビ抵抗試験に関するものである。本例に於ては複合型の銀・銅・アルミノ珪酸塩（珪酸塩の母体：非晶質アルミノ珪酸塩（AM））を用いて無機系のセメントを主体とする目地材組成物を既述の方法により、調製し、これを湯式成形して得た試験片を用いて、5種の菌の混合接種により即述のカビ抵抗性試験を実施した。第5表に示した銀・銅・AM（Ⅰ）および銀・銅・AM（Ⅱ）の2種の抗菌剤は、銅および銀を含む混合塩類の水溶液を調製し、これに非晶質アルミノ珪酸塩の所定量を添加して、イオン交換法により、銀（1価）および銅（2価）を保持させて調製したものである。非晶質アルミノ珪酸塩の原料としては、AM（Ⅰ）では、 $1.3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.5\text{SiO}_2$ を、またAM（Ⅱ）では、 $1.1 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.6\text{SiO}_2$ の化学組成を有するものが使用された。調製された銀・銅・AM（Ⅰ）および銀・銅・AM（Ⅱ）は何れも微粉末であり、こ

のDavil、それぞれ0.2、および $0.3\mu\text{m}$ であった。例示した5-1～5-3試験片（ $\text{Ag} = 0.027\%$ 以上； $\text{Cu} = 0.024\%$ 以上（乾燥基準））の試験では、表記した如く、カビの発育は0であり、しかも発育阻止帯の形成が行われることが判明した。比較例6は空試験であり、本発明の抗菌アルミノ珪酸塩（非晶質）を含まない実施例5と同じセメント系目地材よりなる成形体を用いた。カビの発育が認められ、また阻止帯の形成が見られないことが判明した。これらの試験より、本発明の非晶質アルミノ珪酸塩より構成される抗菌剤を含む目地材の抗菌効果は極めて優れていることは明白である。

非晶質アルミノ珪酸塩より構成される抗菌剤は経済的に超微粉に調製することが可能である。これは $1\mu\text{m}$ 以下に容易になるために無機系ならびに有機系目地材中に均一分散することが出来る。これがために抗菌効果を目地材施工全般に亘って一様に発揮する利点も確認された。

第5表 無機系目地材の成形体のカビ抵抗性試験

試験片の番号	抗菌アルミノ珪酸塩の種類	成形体中の抗菌金属の含有率(%)	評価	備考
5-1	銀・銅・AM（Ⅰ）	$\text{Ag}=0.047$ ; $\text{Cu}=0.065$	0	阻止帯の形成有り
5-2	銀・銅・AM（Ⅱ）	$\text{Ag}=0.0069$ ; $\text{Cu}=0.0097$	0	"
5-3	銀・銅・AM（Ⅲ）	$\text{Ag}=0.027$ ; $\text{Cu}=0.024$	0	"
比較例6	無添加	-	2	阻止帯の形成無し

・乾燥基準

## 実施例 6

実施例6に於ては抗菌剤として、強酸性の有機イオン交換体Dowex 50W（ナトリウム型：200～300メッシュ）を $\text{AgNO}_3$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 混合液で処理して陽イオン交換基であるナトリウムの一部を $\text{Ag}$ - $\text{Zn}$ 混合型に転換して、銀・亜鉛-Dowex 50Wを調製した。これを用いて、即述の方法に従って、本発明のセメント系の目地材組成物を前例に準じて調製し、次いで湯式混和後成形し

て $50 \times 50 \times 3\text{mm}$ の試験片を作った。即ち乾燥済みのDowex 50Wの微粒子370gに $0.1\text{H AgNO}_3$  /  $1.0\text{H Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液1.12を加え、イオン交換を室温（24℃）で実施して銀・亜鉛-Dowex 50W（ $\text{Ag} = 1.58\%$ ； $\text{Zn} = 7.91\%$ （乾燥基準））の抗菌剤微粒子419g（乾燥基準）が得られた。これを用いて第6表記載の無機系目地材の成形体（ $50 \times 50 \times 5\text{mm}$ ）を作り、一般細菌に対する抗菌力テストとして死滅率の測定を実施した。

第6表記載の如く、銀・亜鉛-Dowex 50W（ $\text{Ag} = 0.072\%$ ； $\text{Zn} = 0.37\%$ （乾燥基準））を含有する無機系目地材の成形体（6-A）はEscherichia coliやStaphylococcus aureusのような一般細菌に対して極めて効果的であることが認められた。なお、本発明に使用されたDowex 50W（ナトリウム型）自身は本実施例に使用された細菌に対しては全く抗菌ないし抗菌力を有しない。

第6表 無機系目地材の成形体の評価

試験片の番号	抗菌性埋入交換体の種類	成形体中の抗菌剤の含有率(%)	試験菌	死滅率(%)
6-A	銀-亜鉛-Dowex 50W	Ag=0.072; Zn=0.37	Escherichia coli	100
6-B	"	"	Staphylococcus aureus	100

・乾燥基準

## 実施例 7

実施例7に於ては抗菌性ゼオライトとして銀・銅・ゼオライト(Na Ag・Cu Z; ZはA型ゼオライトの母体; Dav=2.34 μm)を使用した。これと有機系の目地材(アクリル樹脂エマルジョン系; 内装用目地材を二つの異なる混合比率で自動乳鉢にて混和してスラリー状混和物を得た。次にこれらの混和物を加圧成形(約40kg/cm<sup>2</sup>)して有機系目地材成形体(50×50mm×3mm)を作った。これを用いてカビ抵抗性試験を実施した。即述のASTM G-21の方法によるカビ抵抗性試験の結果を第7表に示す。Na Ag Cu Zを含有する

KF-96(500cps)でシリコンコーティングされたNa Cu Zn Z(シリコン5%; Dav=2.7 μm)を使用した。これと市販の抗菌剤含有の高分子体よりなる有機系目地材(商標イナメジリアルS-31)を二つの異なる混合比率で自動乳鉢にて混和後、加圧成形(約40kg/cm<sup>2</sup>)して有機系目地材の成形体(50×50×3mm)を調製した。上記の方法により得られた試験片を用い、カビに対する評価試験として、Aspergillus flavusに対する死滅率の測定を前述の方法により、実施した。試験結果は第8表に記載されている。何れの試験片でも100%の死滅率が得られている。比較例9では市販のイナメジリアルS-31の試験片(50×50×3mm)を用いた。比較例9では同上の真菌に対して死滅率は82%であった。表記の結果の比較より、市販の有機系目地材(慣用の抗菌剤含有)に本発明で使用する抗菌性ゼオライトをさらに添加することにより抗菌効果はさらに増大することは明らかである。

有機系目地材(7-A, 7-B)ではカビの発育が全く認められず、評価値は何れも0であった。一方抗菌性ゼオライトを含まない試験片(比較例7)では評価値は2と1であり、カビの発育が明らかに認められた。

第7表 有機系目地材の成形体のカビ抵抗性試験(実施例7)

試験片: 50×50mm(厚さ3mm)

試験片の番号	抗菌性ゼオライトの種類 <sup>1)</sup>	成形体中の抗菌剤の含有率 <sup>2)</sup>	評価値
7-A	銀・銅・ゼオライト	Ag=0.18; Cu=0.30	0
7-B	"	Ag=0.037; Cu=0.057	0
比較例7	無添加	-	2~1

1)ゼオライト母体: A型ゼオライト 2)乾燥基準

## 実施例 8

実施例8に於ては抗菌性ゼオライトとして

第8表 有機系目地材の成形体の評価試験

試験片の番号	抗菌性ゼオライトの種類	成形体中の抗菌剤の含有率(%)	Aspergillus flavusに対する死滅率(%)
8-A	コーティング剤のNaCu/Zn	Cu=0.47 Zn=0.36	100
8-B	"	Cu=0.045 Zn=0.038	100
比較例9	イナメジリアルS-31(市販品)	-	82

・乾燥基準

即述の実施例1~8より見て本発明の目地材組成物の防カビならびに抗菌効果が顕著であることは明白である。

## 手続補正書

昭和61年6月30日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第85992号

2 発明の名称

防カビならびに抗菌性を有する目地材組成物

3 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 滋賀県草津市橋岡町3番地の2

4 代理人 株式会社 萩原技研 (外2名)

〒105

住所 東京都港区虎ノ門1-25-11 進蔵ビル 201号室

電話 03(504)1978

氏名 (8554) 弁理士 松井 光夫

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容 別紙の通り



## 手続補正書

昭和61年12月25日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第85992号

2 発明の名称

防カビならびに抗菌性を有する目地材組成物

3 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 滋賀県草津市橋岡町3番地の2

名称 株式会社 萩原技研 (外2名)

代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門1-25-11 進蔵ビル 201号室

電話 03(504)1978

氏名 (8554) 弁理士 松井 光夫

5 補正の対象 「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容 別紙の通り



(1) 明細書第30頁第4表の下に

「1)ゼオライトの母体：A型ゼオライト(Z) : Na Cu Zn Z」を挿入する。

(2) 同上第34頁第13行目の

「(6-A)」を

「(6-A及び6-B)」に訂正する。

(3) 同上第35頁下から第10行目の

「(Na Ag · Cu Z)」を

「(Na Ag Cu Z)」と訂正する。

(4) 同上同頁下から7行目の

「内装用目地材」の後に

「)」を挿入する。

(1) 明細書第18頁下から2行目～最下行の

「懸濁液」を

「含有液」と訂正する。

(2) 同上第19頁第6行目の

「懸濁液」を

「含有」と訂正する。

(3) 同上同頁第11行目の

「実施例1～6」を

「実施例1～6および9」と訂正する。

(4) 同上第34頁第2～3行目の

「0.1HAg NO<sub>3</sub> / 1.0HZn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液」を「0.1HAg NO<sub>3</sub> / 1.0HZn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合溶液」と訂正する。

(5) 同上同頁第13行目の

「成形体(6-A)は」を

「成形体(6-Aおよび6-B)は」と訂正する。

(6) 同上第35頁下から7行目の

「：内装用目地材を」の後に「)」を加入す

る。

(7)明細書第36頁の第7表中の

「成形体中の抗菌金属の含有量<sup>2)</sup>」を  
「成形体中の抗菌金属の含有量(%)<sup>2)</sup>」と  
訂正する。

(8)同上第38頁の第8表の後に下記の文を挿入す  
る。

「実施例9

実施例9に於いては抗菌性ゼオライトと  
して銀・銅・ゼオライト(Na Ag Cu Z)  
および銀・亜鉛・ゼオライト  
(Na Ag Zn Z)が使用された。但しZ  
はA型ゼオライトの固体を示す。これとポ  
ルトランドセメント、シリカサンドおよび  
接着剤を主成分とする市販のセメント系目  
地材(商品名:トヨーインスタントセメン  
ト)を水の存在下に湿式混和して得られ  
た混和物を成形し、自然乾燥して50×50mm  
(厚さ2mm)の試験片を調製した。第9表  
記載の試験片9-Aの調製に際しては

Na Ag Cu Z型の抗菌性ゼオライト 0.1  
%を上記の微粉末状のインスタントセメン  
トに対して添加した。試験片9-Bの調製  
に際してはNa Ag Zn Z型の抗菌性ゼオ  
ライト1%を上記の微粉末状のインスタ  
ントセメントに対して添加した。本例で得ら  
れた成形体中の抗菌金属の含有量は第9表  
に記載する通りである。

次に試験片9-Aおよび9-Bを用いて、  
それぞれ菌株*Pseudomonas aeruginosa*  
(I I D・P-1)および*Aspergillus*  
*flavus* (ATCC 10836)に対する生育  
阻止帯の形成の有無を試験した。表記の如  
く、9-Aでは*Pseudomonas aeruginosa*  
に対する阻止帯の形成が認められ、その  
幅は1.5~2.5mmに達した。一方、比較例  
10に示したように、市販のセメント系目  
地材では阻止帯の形成は認められなかった。  
試験片の9-Bでは*Aspergillus flavus*  
に対する阻止帯の形成が認められ、そのの

幅は6.5~8.5mmに達したが、一方比較例  
11で用いた市販のセメント系目地材では阻  
止帯の形成は認められなかった。

第9表記載の結果の比較より、市販のセ  
メント系目地材に抗菌性ゼオライトを添加  
した本発明の目地材は強力な防カビならび  
に抗菌能を有する。

第9表 目地材の成形体の評価試験

試験片の 番号	抗菌性ゼオライトの 種類	成形体の 抗菌性金属の 含量(%)	菌 株	生育阻止帯の有無
9-A	銀・銅・ゼオライト	Ag = 0.004 Cu = 0.005	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	(有り: 1.5~ 2.5mm)
9-B	銀・亜鉛・ゼオライト	Ag = 0.024 Zn = 0.083	<i>Aspergillus flavus</i>	(有り: 6.5~ 8.5mm)
比較例10	市販セメント系目地材	—	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	阻止帯の生成は認められず
比較例11	市販セメント系目地材	—	<i>Aspergillus flavus</i>	同 上

・ 乾 燥 基 準

(9)明細書第38頁下から3行目の

「実施例1～8より見ても」を

「実施例1～9より見ても」と訂正する。